

公開特許公報

昭52—154436

①Int. Cl². 識別記号 ②日本分類 庁内整理番号 ③公開 昭和52年(1977)12月22日
A 63 B 37/00 120 G 511.2 6692—25
C 08 K 5/04 C A F 25(1) B 211 6746—48 発明の数 1
C 08 L 9/00 25(1) C 111.213 6358—48 審査請求 未請求
C 08 L 23/08 25(1) A 271.33 7438—48

(全 12 頁)

⑤二層ソリッドゴルフボール

②特 願 昭51—69675
②出 願 昭51(1976)6月16日
②発 明 者 藤尾亮太
秋川市二宮1584—10
同 北山素純
秋川市二宮1548—6
同 小高文雄

川越市通町9—5
②発 明 者 饒村隆史
小平市小川東町2800—1
同 案西司朗
東村山市恩多町2—30—1
①出 願 人 ブリヂストンタイヤ株式会社
東京都中央区京橋1丁目1番地
ノ1
④代 理 人 弁理士 杉村暁秀 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 二層ソリッドゴルフボール

2. 特許請求の範囲

1. (a) 少なくとも40%のシス—1,4結合含有量を有するポリブタジエン100重量部
 - (b) 多官能不飽和エステル9~20重量部
 - (c) メタクリル酸および/またはアクリル酸5~10重量部
 - (ここで(b)と(c)の合計量が15~30重量部であり、かつ(b)と(c)が55/45~80/20の範囲にあることを要する)
 - (d) 酸化亜鉛60~80重量部、および
 - (e) アルキルパーオキサイド0.5~5重量部
- からなる組成物を加熱硬化してなるソリッド芯に、
- (f) 損失正接が0.08より小さいエチレンと不飽和カルボン酸共重合体の金属塩100重量部、および
 - (g) 無機充填剤1~5重量部

からなる外皮を被覆してなる二層ソリッドゴルフボール。

2. 前記ポリブタジエン(a)のシス—1,4結合含有量が少なくとも90%である特許請求の範囲第1項記載の二層ソリッドゴルフボール。
3. 前記多官能不飽和エステル(b)がエチレンジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、およびテトラメチロールメタントリアクリレート・モノメタクリレートから選ばれた少なくとも一つのエステルである特許請求の範囲第1項記載の二層ソリッドゴルフボール。
4. 前記酸(c)がメタクリル酸である特許請求の範囲第1項記載の二層ソリッドゴルフボール。
5. 前記酸化亜鉛(d)が活性酸化亜鉛である特許請求の範囲第1項記載の二層ソリッドゴルフボール。
6. 前記アルキルパーオキサイド(e)がジクミルパーオキサイドである特許請求の範囲第1項記載の二層ソリッドゴルフボール。

7. 前記無機充填剤 (a) がシリカ、酸化亜鉛、および二酸化チタンの中から選ばれた少なくとも一つの充填剤である特許請求の範囲第1項記載の二層ソリッドゴルフボール。
8. 前記多官能不飽和エステル (b) の含有量が 11.5 ~ 17.5 重量部である特許請求の範囲第1項記載の二層ソリッドゴルフボール。
9. 前記メタクリル酸および/またはアクリル酸 (c) の含有量が 6 ~ 8.5 重量部である特許請求の範囲第1項記載の二層ソリッドゴルフボール。
10. 前記 (b) と (c) の合計量が 11 ~ 26 重量部である特許請求の範囲第1項記載の二層ソリッドゴルフボール。
11. 前記 (b) / (c) が 57/43 ~ 73/27 の範囲にある特許請求の範囲第1項記載の二層ソリッドゴルフボール。

12. 前記酸化亜鉛 (d) の含有量が 63 ~ 70 重量部である特許請求の範囲第1項記載の二層ソリッドゴルフボール。

3. 発明の詳細な説明

本発明はポリブタジエンと多官能不飽和エステルと不飽和カルボン酸からなるソリッド芯に特定のエチレンと不飽和カルボン酸共重合体の金属塩からなる外皮を被覆した、とくに初速度の改善された二層ソリッドゴルフボールに関する。

ゴルフボールの飛距離は、打撃時の初速度、回転数、打出し角度、重量、弾性、慣性モーメント、ディンプルの形状などの数多くの要因によつて影響を受ける。他の条件が同一であるとするとき、打撃時の初速度が大きい程飛距離が大きくなるのでゴルフボールの初速度を改善することはゴルフボールの性能の向上に望ましいことである。

ソリッドゴルフボールは J. B. Bartech により提案されて以来数多くの例が公報されているにもかかわらず飛翔特性が従来からの糸巻きボールに比較して劣る等の欠点を有しておりその解決が望ま

れていた。例えば多官能不飽和エステルとメタクリル酸からなる均一層ソリッドゴルフボールに関しては特開昭 47-48423 号に開示されているが初速度の面で改善する余地を残していた。さらに多官能不飽和エステルからなるソリッド芯にエチレンと不飽和カルボン酸共重合体の金属塩から作られた外皮を被覆した二層ソリッドゴルフボールは特公昭 47-9257 号に開示されているが、初速度および耐久性が劣り、軟らかすぎて打撃時の感度が悪く、競技用ボールとしては満足できなかった。即ち競技用ゴルフボールとしては飛距離の他に耐久性、さらには定量的には記述し難い打撃時の感度等の性能がバランス良く保たれる必要があるが、従来のソリッドゴルフボールは均一層および二層のいずれも上記性能に何らかの欠点を有していた。

本発明は上述のソリッドゴルフボールの欠点を改善した二層ソリッドゴルフボールを提供するものである。

本発明は (a) 少なくとも 40 重量部のシス-1,4 結合含有量を有するポリブタジエン 100 重量部、(b) 多官

能不飽和エステル 7 ~ 20 重量部、(c) メタクリル酸および/またはアクリル酸 5 ~ 10 重量部（ここで (b) と (c) の合計量が 15 ~ 20 重量部であり、かつ (b) / (c) が 55/45 ~ 80/20 の範囲にあることを要する）、(d) 酸化亜鉛 60 ~ 80 重量部、および (e) アルキルパーオキシサイド 0.5 ~ 5 重量部からなる組成物を加熱硬化してなるソリッド芯に、(f) 損失正値が 0.08 より小さいエチレンと不飽和カルボン酸共重合体の金属塩 100 重量部、および (g) 無機充填剤 1 ~ 5 重量部からなる外皮を被覆してなる二層ソリッドゴルフボールに係るものである。

本発明による特定のソリッド芯に特定の外皮を被覆してなる二層ソリッドゴルフボールは、従来のソリッドゴルフボールよりも初速度が大きく、耐久性が優れており、かつ速度の硬度を保つので打撃時の感度も良好であることを本発明者らは初めて見出したのである。このようなバランスの良いゴルフボールとしての性能は従来の糸巻きボールの優れた性能と均一ソリッドボールの優れた性能を合わせ持つものであり競技用ボールとしての

使用に適したものとなりうる。

以下、本発明を具体的に述べる。

本発明による二層ソリッドゴルフボールの芯は (a) ポリブタジエン 100 重量部に対して (b) 多官能不飽和エステル 9 ~ 20 重量部、(c) メタクリル酸および/またはアクリル酸 5 ~ 10 重量部 (ここで (b) と (c) の合計量は 15 ~ 30 重量部であり、かつ (b) / (c) が 55/45 ~ 80/20 の範囲にあることを要する)、(d) 酸化亜鉛 60 ~ 80 重量部、および (e) アルキルパーオキサイド 0.5 ~ 5 重量部からなる均一混合物を一体成型して得られた小球体からなるものである。

ここで (a) のポリブタジエンとしてはシス-1,4 結合を少なくとも 40% 以上含有するポリブタジエンであり、その中でもシス-1,4 結合を 90% 以上含有するシスポリブタジエンが好ましい。

上記ポリブタジエンに対し主たる架橋用モノマーの一つとして用いられる (b) 成分である多官能不飽和エステルは二価ないし四価アルコールのアクリル酸あるいはメタクリル酸エステルである。具体的には二官能不飽和エステルとしてはエチレン

グリコールジメタクリレート、三官能不飽和エステルとしてトリメチロールプロパントリメタクリレート、四官能不飽和エステルとしてテトラメチロールメタントリアクリレート・モノメタクリレート等が好ましい。この中でもトリメチロールプロパントリメタクリレートが特に好ましい。多官能不飽和エステルはポリブタジエン 100 重量部当たり 9 ~ 20 重量部、好ましくは 11.5 ~ 17.5 重量部使用される。多官能不飽和エステルがこれより少ないと初速度が低く、またこれより多くしても初速度の向上は望めないのが高価な多官能不飽和ポリエステルをいたずらに多く使用することには好ましくない。

(b) と共に使用される (c) 成分はメタクリル酸又はアクリル酸又はその混合物でありこのうちメタクリル酸が好ましい。(c) 成分はポリブタジエン 100 重量部に対して 5 ~ 10 重量部、好ましくは 6 ~ 8.5 重量部が用いられる。(c) 成分がこれより少ないと得られたゴルフボールは軟らかすぎ、初速度および耐久性も劣る。一方 (c) 成分が 10 重量部を超

えると得られたボールは硬すぎて初速度も低くなる。

本発明による初速度のすぐれたゴルフボールを得るにはさらに (b) 成分と (c) 成分の合計量が 15 ~ 30 重量部、好ましくは 18 ~ 26 重量部であることが所望である。更に (b) と (c) の比、(b) / (c) は 55/45 ~ 80/20 好ましくは 57/43 ~ 75/25 の範囲内でなければならない。これらの範囲を超えた場合初速度はいずれも低下する。(b) と (c) は予じめよく混合しておいて (d) に同時に添加するのが良い。

本発明による二層ソリッドゴルフボールの芯には (d) 成分として酸化亜鉛が加えられる。中でも粒子径の小さい活性酸化亜鉛が初速度の向上と耐久性の点で好ましい。酸化亜鉛は (c) 成分と反応して亜鉛イオン結合による架橋剤として作用する他にゴルフボールの重量を調節する充填剤としての機能を併せ持つ。一般にゴルフボールの飛距離は前述のような諸要因によつて影響を受けやすいが、他の要因が同一であるとする同一初速度において重量の大きいボールほど飛距離も大きいことが

知られている。本発明においてはゴルフボールの公認標準規格重量の上限値 45.92 グラムに近い状態すなわち 44.5 ~ 45.99 の範囲に収めるため、酸化亜鉛は 60 ~ 80 重量部、好ましくは 63 ~ 70 重量部用いられる。

もちろん、充填剤として酸化亜鉛の一部をその重量に相当する硫酸バリウム、シリカ、その他金属化合物またはその混合物でおき換えてもかまわない。

(d)、(b)、(c) および (e) 成分の混合組成物を硬化させるためにラジカル開始剤としてアルキルパーオキサイド (e) が添加される。(e) の中で特にジクミルパーオキサイドが好ましい。所望の硬さと反発特性を得るのに必要なパーオキサイドの量は 0.5 ~ 5.0 重量部である。

本発明のゴルフボールの芯の製法を例示すれば、(a) ポリブタジエンに (b) 多官能不飽和エステルを、(c) メタクリル酸あるいはアクリル酸を予じめよく混合したモノマー混合物、(d) 酸化亜鉛および (e) アルキルパーオキサイドを同時に添加し混合

2字組

2字組

した混合物を球状のモールドで成型、硬化して得られる。硬化温度は120～180℃、好ましくは140～170℃の範囲である。

本発明の二層ボールの外皮は(1)損失正接が0.08より小さいエチレンと不飽和カルボン酸共重合体の金属塩100重量部と(2)無機充填剤1～5重量部からなるものである。

(1)成分であるエチレンと不飽和カルボン酸共重合体の金属塩の不飽和カルボン酸とは、例えばアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸およびソルビン酸等を指し、また金属塩の金属の種類として例えばナトリウムおよび亜鉛等が挙げられる。本発明で用いる(1)成分はエチレンと不飽和カルボン酸の組成や金属塩の種類により規定されることなく、損失正接が0.08より小さいことが肝要である。

エチレンと不飽和カルボン酸共重合体の金属塩としては例えばサーリン(米国デュポン社商標名)がこれに含まれる。しかし一口にサーリンと書つても、巾広く特性の異なる多くの銘柄が知られて

おり、本発明者らはそのうち12種類について70、100ヘルツにおける損失正接を測定した結果、損失正接が0.08より小さいばかりからなる外皮4種類を用いたゴルフボールのみが初速度の向上に寄与することを初めて見出した。損失正接測定用の試料は次のごとく用意した。サーリンA樹脂を160℃で5分間予熱し、ついで100¹⁹/cm²圧、160℃で5分間成形しさらに5分間かけて室温に冷却後5¹⁴×2¹⁴×4¹⁴の短棒型試料を切り出して測定に供した。損失正接は高出力型粘弾性スペクトロメーター(岩本製作所製)を用いて測定した。ここで損失正接とはエネルギーの保存に關する尺度であり、この値が小さいほどエネルギー損失が小さい。

外皮には白色化剤として通常1～5重量部の無機充填剤(2)を含む。(2)として例えばシリカ、酸化亜鉛、二酸化チタン等が挙げられる。

外皮を前記芯に被覆する方法は例えば次の手順による。前記球形のソリッド芯を予じめ半球形状に成形された二枚の外皮に包み、モールドで100～180℃で加圧成型する。この場合2枚の半球状

状外皮を芯に固着するため補助手段が必要である。このような手段の一つは機械的方法、例えば多数の小凹凸を芯表面に持たせることであり、そのためには特別な加工を行なう必要がある。他の方法は接着剤を使用することである。芯に外皮を被覆する方法としては上記加工法の他にインジェクション方式も採用できる。

本発明を更に具体的に説明するため、以下に実施例を挙げる。例中の配合はすべて重量部(以下単に部という)で示してある。

ゴルフボールの初速度はゴルフボール打撃試験機(トルー・テンパー社製)を使用し、ウッドノ番のクラブを用いて約6メートル/秒のヘッドスピードにおける打撃試験を行なつた。この条件は一般人がウッドノ番のクラブでボールを打つ場合のヘッドスピードの最高値に近いと考えられる。なおゴルフボールの初速度は一般にボール硬度その他の外的要因に影響を受けやすく、従つて比較の対象となる例はすべて同一日に測定を行なつた。

耐久試験は重量3切のおもりを1.5mの高さか

ら自由落下させボールに衝撃を与え、ボール表面にクラックが発生するまでこれを繰り返し、その繰り返し回数を測定して行なつた。

実施例1～2、比較例1～3

表1に示した芯配合の組成物をモールド中で150℃で40分間加圧成型し、直径37.1¹⁴のソリッド芯を得、これに表の配合の外皮(厚さ2.3～2.5¹⁴)を包み込み直径41.6¹⁴のゴルフボール用モールド中で溶融成型して得たソリッド二層ゴルフボールの硬度¹⁹、初速度、耐久性を試験した結果を表1に示した。

実施例1および2は多官能不飽和エステル12.5部とメタクリル酸7.5部を配合したものである。一方比較例1～3は多官能不飽和エステルとメタクリル酸の合計量は実施例と同じ20部であるが多官能不飽和エステルおよびメタクリル酸のいずれの配合量も本発明の範囲外の場合である。

表1から明らかなように本発明のゴルフボールは初速度が大きく、ボール硬度が適正で、かつ耐久性もすぐれたバランスのとれたゴルフボール

であることがわかる。これに対して比較例1の場合のようにメタクリル酸の量が多すぎるとボールは硬くなりまた初速度は明らかに低下する。比較例3に示したように、メタクリル酸のみを芯に用いたものは初速度が低く、かつボールは硬すぎる。逆に多官能不飽和エステルのみを芯に用いた場合は耐久性が劣り、初速度が低く、さらにボールは軟かすぎる。

ここで、ボール初速度が1メートル/秒増加すると飛距離は少なくとも4メートル増加することが知られている。市販の競技用同一層ソリッドゴルフボールと競技用兼遊びボールの初速度の差は本実施例とほぼ同一の条件（ただし、ボール温度は20℃）で約1メートル/秒であつた。したがって本発明のボールは初速度がかなり向上していることがわかる。

表 1

		実 施 例		比 較 例		
		1	2	1	2	3
本 配 合	シスポリブタジエン (註1) (地)	100	100	100	100	100
	トリメチロールプロパントリメタクリレート (e)	12.5	—	8	20	—
	テトラメチロールメタントリアクリレート・モノメタクリレート (e)	—	12.5	—	—	—
	メタクリル酸 (M A A) (e)	7.5	7.5	12	—	20
	多官能不飽和エステル/M A A (重量比)	62.5/37.5	62.5/37.5	40/60	100/0	0/100
	活性酸化亜鉛 (地)	65	65	65	65	65
外 皮 配 合	ジクミルパーオキサイド (e)	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
	サーリン1706(損失正値0.0521) (地)	100	100	100	100	100
	ナタン白 (酸化ナタン) (e)	3	3	3	3	3
特 性 値	重 量 (グラム)	45.1	45.4	45.4	44.9	45.9
	初 速 度 (メートル/秒) (註2)	66.6	66.4	65.6	65.7	65.5
	ボ ー ル 硬 度	適 正	適 正	硬すぎる	軟かすぎる	硬すぎる
	耐 久 性 指 数 (註3)	510	520	—	100	—

註1 日本合成ゴム社製 商品名BR01:シス-1.4 割合含有量97%

註2 測定日 A. ヘッド速度45.4±0.2メートル/秒、ボール温度15℃

註3 比較例2の耐衝撃回数を100とした。

実施例 3

トリメチロールプロパントリメタクリレートの配合量を15.5部に変えた他は実施例1と同様の配合で得られた二層ソリッドボールについて得られた結果を表Ⅱに示した。

比較例 4～5

トリメチロールプロパントリメタクリレートとメタクリル酸の混合比が異なる（ただし両者の和は変わらない）他は実施例3と同じ配合で得られたゴルフボールの特性値を表Ⅱに併記した。

実施例3および比較例4～5の結果から明らかなように本発明のゴルフボールは初速度がすぐれ硬さも適正である。比較例4に示した多官能不飽和エステルが少ないボールは硬すぎ、逆に比較例5に示したメタクリル酸を含まないボールは軟かすぎていずれも不適当である。

	実施例3	比較例4	比較例5
シスポリブタジエン	(部) 100	100	100
トリメチロールプロパントリメタクリレート(TMPT)	(部) 15.5	11	23
メタクリル酸(MAA)	(部) 7.5	12	-
TMPT/MAA (重量比)	67.5/32.5	48/52	100/0
活性酸化亜鉛	(部) 65	65	65
ジクミルパーオキサイド	(部) 1.8	1.8	1.8
電 量 (グラム)	45.5	45.7	45.5
初速度 (メートル/秒) (注)	66.6	65.2	65.2
ボール硬さ	適 正	硬すぎる	軟かすぎる

注 測定条件は表Ⅰに同じ

比較例 6

トリメチロールプロパントリメタクリレートを2.5部に減じた他は実施例1と同様の配合で得られたゴルフボールの特性値を表Ⅱに示した。多官能不飽和エステルが少ない本比較例のボールは初速度が明らかに低い。

表Ⅱ

	比較例6
シスポリブタジエン (部)	100
トリメチロールプロパントリメタクリレート(TMPT)(部)	2.5
メタクリレート(MAA) (部)	7.5
TMPT/MAA (重量比)	25/75
活性酸化亜鉛 (部)	65
ジクミルパーオキサイド (部)	1.8
電 量 (グラム)	45.3
初速度 (メートル/秒) (注)	65.6
ボール硬さ	やわらかすぎる

注 測定条件は表Ⅰに同じ

実施例4～7 比較例7～8

芯の配合を次のように固定し、損失正場の異なるエチレン-メタクリル酸共重合体の金属塩、具体的には商品名サーリン樹脂（デュポン社製）を外皮に用いたゴルフボールにつき初速度を比較した結果を表Ⅲに示した。

芯の配合

シスポリブタジエン	100 部
エチレングリコールジメタクリレート(ED)	11.5 部
メタクリル酸(MAA)	8.5 部
ED/MAA (重量比)	57.5/42.5
酸 化 亜 鉛	65 部
ジクミルパーオキサイド	2.0 部

外皮の配合

エチレン-メタクリル酸共重合体の金属塩	100 部
チタン白	3 部

表Ⅲから明らかなように損失正場が0.08より小さいサーリン樹脂を外皮に用いたゴルフボールは

損失正値が0.08より大きいサーリン樹脂を外皮に用いたゴルフボールよりも初速度が大きい。

表 IV

	実 施 例				比 較 例			
	4	5	6	7	7	7	8	
共重合体の種類 (サーリンの種類)	1707	1706	1560	1605	1557	1601		
共重合体全成分の 金属の種類	ナトリウム	亜鉛	ナトリウム	ナトリウム	亜鉛	ナトリウム		
損失正値	0.0475	0.0521	0.0738	0.0755	0.0808	0.0889		
重量 (グラム)	45.4	45.5	45.5	45.2	45.2	45.1		
初速度 (メートル/秒) (注)	64.8	65.3	65.0	65.1	65.5	63.5		

注 例4 B. ヘッド重量 45.6±0.1メートル/秒、ボール重量 100

実施例 8 . 比較例 9

表 V に示すように多官能不飽和ポリエステルおよびメタクリル酸の配合量を同一にした二層ソリッドボールと均一層ソリッドボールを作成した。実施例 8 における外皮は実施例 1 と同じである。また比較例 9 の活性化亜鉛の量は実施例 8 におけるゴルフボールと重量がほぼ等しくなるように減じてある。得られたボールの初速度を表 V に示した。

表 V から明らかなように本発明の二層ソリッドゴルフボールは類似配合で、重量がほぼ等しい均一層ソリッドボールに比べ初速度が大きい。

記 号	実 施 例 8		比 較 例 9	
	100	11.5	100	11.5
スチレン	(部)	(部)	(部)	(部)
エチレンジグリコールジメタクリレート (EGD)	(部)	(部)	(部)	(部)
メタクリル酸 (MAA)	(部)	(部)	(部)	(部)
EGD/MAA (重量比)	57.5/42.5	57.5/42.5	57.5/42.5	57.5/42.5
活性化亜鉛	65	44	65	44
ジクミルパーオキサイド	(部)	(部)	(部)	(部)
ボールの構造	二層ソリッド		均一層ソリッド	
重量 (グラム)	45.1	44.7	45.1	44.7
直径 (ミリメートル)	41.1	41.1	41.1	41.1
初速度 (メートル/秒) (注)	63.8	62.4	63.8	62.4

注 例4 B. ヘッド重量 45.5±0.2メートル/秒、ボール重量 50

手 続 補 正 書

昭和 32 年 2 月 1 日

特許庁長官 片山石郎 殿

1. 事件の表示

昭和 31 年 特 許 願 第 69675 号

2. 発明の名称

二層ソリッドゴルフボール

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

(527) ブリヂストンタイヤ株式会社

4. 代理人

〒100 東京都千代田区森が町3丁目2番4号
昭山ビルディング7 階
電話 (581) 2241 番 (代表)

(5925) 弁理士 杉村 曉 秀
外 1 名

5.

6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容 (別紙の通り)

表 V

		実 施 例			
		9	10	11	12
芯	シスポリブタジエン (部)	100	100	100	100
	トリメチロールプロパントリ メタクリレート (TMPT) (部)	11.5	11.5	11.5	11.5
	メタクリル酸 (MAA) (部)	8.5	8.5	8.5	8.5
	TMPT/MAA (重量比)	57.5 42.5	57.5 42.5	57.5 42.5	57.5 42.5
配 合	活性酸化亜鉛 (部)	70	70	70	70
	ジクミルパーオキサイド (部)	24	24	24	24
	ステアリン酸 (部)	0.0	1.0	3.0	5.0
	サーリン 1605 (損失正誤 0.0755) (部)	100	100	100	100
外皮 配合	酸化チタン (部)	3.0	3.0	3.0	3.0
特 性 値	重 量 (グラム)	4.50	4.50	4.48	4.47
	初速度 (註) (メートル/秒)	65.5	65.7	66.0	65.9

註 測定日 D、ヘッド速度 455 ± 0.2 メートル/秒、
ボール温度 20℃

代理人弁理士 杉村 曉 秀
外 1 名

特開 昭52-154436(8)

1. 明細書第 10 頁第 15 行と第 16 行目の間に次の節を、
を挿入する。

「本発明において、上記ソリッド芯の配合成分
にステアリン酸を加えるとボールの初速度が向
上する。しかしあまり多量に加えると重量が小
さくなりすぎるので 5 部以下の範囲で用いるこ
とが好ましい。」

2. 同第 24 頁の最後に次の実施例を追加する。

「実施例 9 ~ 12

表 V に示すような配合でステアリン酸の添
加量を種々に変えたソリッド芯を用いた二層ソ
リッドボールを作成し重量と初速度を測定した。

表 V に示すようにステアリン酸を添加するこ
とによりボールの初速度が向上することが認め
られる。

手 続 補 正 書

昭和 32 年 5 月 11 日

特許庁長官 片山石郎 殿

1. 事件の表示

昭和 31 年 特 許 願 第 69675 号

2. 発明の名称

二層ソリッドゴルフボール

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

(527) ブリヂストンタイヤ株式会社

4. 代理人

〒100 東京都千代田区森が町3丁目2番4号
昭山ビルディング7 階
電話 (581) 2241 番 (代表)

(5925) 弁理士 杉村 曉 秀
外 1 名

5.

6. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲
発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容 (別紙の通り)

1. 明細書第1頁第3行～第4頁第3行を下記の通りに訂正する。

「2 特許請求の範囲」

1. ポリブタジエン、重合架橋性モノマー、充填剤、硬化剤からなるソリッド芯にエチレンと不飽和カルボン酸共重合体の金属塩および無機充填剤からなる外皮を被覆して得られる二層ソリッドゴルフボールにおいて、前記ポリブタジエンが少なくとも40%のシス-1,4結合含有量を有するポリブタジエン(a)であり、前記重合架橋性モノマーが多官能不飽和エステル(b)とメタクリル酸および/またはアクリル酸(c)の混合物であり、(b)成分および(c)成分の配合量を(a)成分100重量部に対してそれぞれ9~20重量部および5~10重量部とし、(b)成分と(c)成分の合計量を15~30重量部とし、かつ $(b)/(c)$ を $55/45 \sim 80/20$ の範囲とし、外皮の前記エチレンと不飽和カルボン酸共重合体の

リカである特許請求の範囲第1項記載の二層ソリッドゴルフボール。

6. 硬化剤がアルキルパーオキサイドである特許請求の範囲第1項記載の二層ソリッドゴルフボール。
7. 前記アルキルパーオキサイドがジクミルパーオキサイドである特許請求の範囲第6項記載の二層ソリッドゴルフボール。
8. 前記多官能不飽和エステル(b)の含有量が11.5~17.5重量部である特許請求の範囲第1項記載の二層ソリッドゴルフボール。
9. 前記メタクリル酸および/またはアクリル酸(c)の含有量が6~8.5重量部である特許請求の範囲第1項記載の二層ソリッドゴルフボール。
10. 前記(b)と(c)の合計量が18~26重量部である特許請求の範囲第1項記載の二層ソリッドゴルフボール。
11. 前記 $(b)/(c)$ が $57/43 \sim 75/25$ の範囲に

特開昭52-154436(9)

金属塩(d)の損失正接が0.08より小さいことを特徴とする二層ソリッドゴルフボール。

2. 前記ポリブタジエン(a)のシス-1,4結合含有量が少なくとも90%である特許請求の範囲第1項記載の二層ソリッドゴルフボール。
3. 前記多官能不飽和エステル(b)がエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、およびテトラメチロールメタントリアクリレート・モノメタクリレートから選ばれた少なくとも一つのエステルである特許請求の範囲第1項記載の二層ソリッドゴルフボール。
4. 前記酸(d)がメタクリル酸である特許請求の範囲第1項記載の二層ソリッドゴルフボール。
5. 芯に用いる充填剤が亜鉛化合物単独または亜鉛化合物と硫酸バリウムまたはシ

ある特許請求の範囲第1項記載の二層ソリッドゴルフボール。

12. 外皮に用いる充填剤がシリカ、酸化亜鉛または二酸化チタンである特許請求の範囲第1項記載の二層ソリッドゴルフボール。」

2 明細書第5頁第19行～第6頁第11行を下記の如く訂正する。

「本発明の二層ソリッドゴルフボールはポリブタジエン、重合架橋性モノマー、充填剤、硬化剤からなるソリッド芯にエチレンと不飽和カルボン酸共重合体の金属塩および無機充填剤からなる外皮を被覆して得られるもので、前記ポリブタジエンが少なくとも40%のシス-1,4結合含有量を有するポリブタジエン(a)であり、前記重合架橋性モノマーが多官能不飽和エステル(b)とメタクリル酸および/またはアクリル酸(c)の混合物であり、(b)成分および(c)成分の配合量を(a)成分100重量部に対してそれぞれ9～20重量部および5～10重量部とし、(b)成分と(c)成分の合計量を15～30重量部とし、かつ(b)/(c)を $55/45 \sim 80/20$ の範囲とし、外皮の前記エチレンと不飽和カルボン酸共重合体の金属塩(d)の損失正誤が0.08より小さいことを特徴とする。」

3 同第7頁第3～11行を下記の如く訂正する。

「本発明における二層ソリッドゴルフボールの

芯は(a)ポリブタジエン100重量部に対して(b)多官能不飽和エステル9～20重量部および(c)メタクリル酸および/またはアクリル酸5～10重量部(ここで(b)と(c)の合計量は15～30重量部であり、かつ(b)/(c)が $55/45 \sim 80/20$ の範囲にあることを要する)を均一に混合し一体成型して小球体としたものであるが、前記原料の配合時にはこの種のゴルフボールの芯を形成する場合と同様に充填剤、硬化剤等の添加剤を適宜添加する。」

4 同第9頁第11行～第10頁第13行を下記の如く訂正する。

「前述の如く本発明の二層ソリッドゴルフボールの芯を製造するに当つては上記(a)、(b)および(c)成分の他に充填剤および硬化剤を加える。前記充填剤としては酸化亜鉛のような亜鉛化合物が好ましい。亜鉛化合物は公知のように(c)成分を中和して金属イオン結合による架橋剤として作用する他にゴルフボールの重量を調節する充填剤としての機能を併せ持つ。本発明において

は(c)成分の配合量は公知のカルボン酸を主体とするボールよりも少なく架橋剤として必要な亜鉛化合物の量はせいぜい10重量部である。ところで、一般にゴルフボールの飛距離は前述のような諸要因によつて影響を受けやすいが、他の要因が同一であるとする同一初速度において重量の大きいボールほど飛距離も大きいことが知られている。本発明において、亜鉛化合物はゴルフボールの公認規格重量の上限値45.92グラムに近い状態、すなわち44.5～45.9グラムの範囲に収めるため中和剤として必要な量を超える亜鉛化合物が加えられる。従つて亜鉛化合物の量はボール全体の大きさ、ソリッド芯の径及び外皮の厚さによつて変えなければならない。例えば芯の直径が37.1mmでボール全体の外径が47.15mmのゴルフボールにおいては前記の重量を賦与するのに必要な亜鉛化合物は60～80重量部、好ましくは63～70重量部である。しかしこれ以外の大きさのボールでは配合すべき亜鉛化合物の量は当然変化する。例えば現在使

用されている最も大きいボールはボール全体の外径が42.8mmであり、この場合芯の直径は38.2mm程度で、かかるボールでは亜鉛化合物の必要量は20～40重量部である。従つてゴルフボールの亜鉛化合物の添加量は20～80重量部の範囲とするのが好ましい。

上記亜鉛化合物としては、酸化亜鉛が最も一般的に用いられるが、水酸化亜鉛や炭酸亜鉛のように(c)成分と中和反応するものであれば同様に用いることができる。酸化亜鉛の中では粒子径の小さい活性酸化亜鉛が耐久性の点で好ましい。もちろん亜鉛化合物のうちの重量賦与剤として作用する部分を公知の他の充填剤、例えば硫酸バリウム、シリカ、その他の金属化合物またはその混合物でおき換えてもかまわない。

本発明においては、(a)、(b)および(c)成分並びに充填剤の混合組成物を硬化させるために硬化剤としてラジカル開始剤であるアルキルパーオキサイドを添加する。アルキルパーオキサイドの中では特にジクミルパーオキサイドが好まし

い。所望の硬度と反撥特性を得るのに必要なパーオキシドの量は0.5〜5.0重量部である。

5. 同第10頁第16〜20行を下記の如く訂正する。

「本発明のゴルフボールの芯の製法を例示すれば、(a)ポリブタジエンに(b)多官能不飽和エステルと(c)メタクリル酸あるいはアクリル酸を予じめよく混合したモノマー混合物に充填剤およびアルキルパーオキシドを同時に添加し混合」

6. 同第11頁第8行および第13行並びに第12頁第3行「(d)」を「(a)」に訂正する。

7. 同第11頁第4〜7行を下記の如く訂正する。

「本発明の二層ボールの外皮は損失正接が0.08より小さいエチレンと不飽和カルボン酸共重合体の金属塩(d)と無機充填剤からなるものである。該無機充填剤は普通(d)成分100重量部に対して1〜5重量部の範囲で添加する。」

8. 同第12頁第13行「充填剤(e)を含む。(e)として」を「充填剤を含む。該無機充填剤として」に訂正する。

9. 同第19頁表Ⅲ中芯配合の第3行「メタクリレート(MAA)」を「メタクリル酸(MAA)」に訂正する。

10. 同第24頁表Ⅴ中特性値の二層ソリッドおよび均一層ソリッドの欄の第2行「41.1」2箇所を夫々「41.15」に訂正する。

11. 昭和32年2月1日発出しの手續補正第3頁表Ⅴの註の後に下記を加入する。

「実施例13」

表Ⅴに示す配合物を150℃で30分モールド中で硬化して直径37.4mmのソリッド芯を調製し、実施例4と同じサーリン1707からなる外皮を被覆し、ボール直径41.45mmの二層ソリッドボールを作成し評価した。結果を表Ⅴに示す。

表 Ⅴ

芯 配 合	シスポリブタジエン (部)	100
	トリメチロールプロヘントリメタクリレート(TMPT) (部)	11.5
	メタクリル酸(MAA) (部)	8.5
	TMPT/MAA (重量比)	57.5/42.5
	活性亜鉛 (部)	55
特 性 値	ジクミルパーオキシド (部)	3.2
	ボール重量 (グラム)	44.5
	初速度 (メートル/秒) (註)	67.0
	硬度	適 正

註 測定条件は表Ⅰと同じ。

実施例14〜16

表Ⅴに示す配合物をモールド中で150℃で30分間硬化して得られたソリッド芯(直径37.2mm)に表に示すサーリン外皮を包み込みゴルフモールド中で溶融成型して得た直径41.15mmのソリッド二層ゴルフボールの評価結果を表Ⅴに示す。

表 Ⅴ

実 施 例		14	15	16
芯 配 合	シスポリブタジエン (部)	100	100	100
	トリメチロールプロヘントリメタクリレート(TMPT) (部)	11.5	11.5	11.5
	メタクリル酸(MAA) (部)	8.5	8.5	8.5
	TMPT/MAA (重量比)	57.5/42.5	57.5/42.5	57.5/42.5
	活性亜鉛 (部)	65	32.5	-
外 皮 配 合	増基性炭酸亜鉛(註1) (部)	-	32.5	65
	ジクミルパーオキシド(部)	3.2	3.2	3.2
	サーリン1707 (部)	100	100	100
特 性 値	チタン白 (部)	3	3	3
	重 量 (グラム)	45.6	45.3	44.9
	初速度(メートル/秒) 註2	66.5	66.6	66.4
	ボール硬度	適 正	適 正	適 正

註1 正岡化学工業(株)製

註2 測定日E、ヘッド速度45.6±0.2 m/sec、
ボール温度15℃

実施例 17、比較例 10～11

表Ⅹに示される芯配合の組成物をモールド中で150℃で30分間加圧成型し、直径38.2mmのソリッド芯を得た。この芯に表の配合の外皮(厚さ2.3～2.5mm)を被覆し、ゴルフボールモールド中で溶融成型して得た直径42.8mmの二層ソリッドゴルフボールの評価結果を表Ⅹに示す。

表Ⅹ

		実施例 17	比較例	
			10	11
芯	シスポリブタジエン (部)	100	100	100
	トリメチロールプロペン トリメタクリレート(TMPT) (部)	11.5	20	0
	メタクリル酸(MAA) (部)	8.5	-	20
	TMPT/MAA (重量比)	57.5/42.5	100/0	0/100
合	活性化亜鉛 (部)	30	30	30
	ジクミルパーオキシサイド (部)	3.2	3.2	3.2
外皮 配合	サーリン1707 (部)	100	100	100
	チタン白 (部)	3	3	3
特性 値	重量 (グラム)	45.1	44.9	45.2
	初速度 (註) (メートル/秒)	67.8	67.0	66.8
	ボール硬度	適正	硬すぎる	軟かすぎる

註 測定日F、ヘッド速度45.7±0.2 m/sec、
ボール温度15℃

ボールの直径が大きくなつても本発明のボールは初速度が大きく硬度も適正である。

備考までに実施例17のソリッド芯、市販のアクリル酸系二層ボールのソリッド芯Aおよび同じく市販のエステル系二層ボールのソリッド芯Bの耐久性試験を行なつたところ、実施例17の耐久性を100とした場合ソリッド芯AおよびBはそれぞれ10および5であつた。」

代理人弁理士 杉 村 暁 外1名